WELTORGANISATION FUR GE Internationales I INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTL

A1



9607210A1

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H01M 8/06, C01B 3/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/07210

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DE

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

7. März 1996 (07.03.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/03399

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 1995 (29.08.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 30 750.0 95101521.3

30. August 1994 (30.08.94) DE 4. Februar 1995 (04.02.95)

EP

(34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist:

AT usw.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BINS-MAIER, Hannelore [DE/DE]; Grottenweg 4, D-85253 Erdweg-Großberghofen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOHNSSEN, Wolf [DE/DE]; Maria-Theresia-Strasse 22, D-81675 München (DE).

(74) Anwälte: ANDREJEWSKI, Walter usw.; Postfach 10 02 54, D-45002 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SD, UA, US.

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD OF GENERATING ELECTRICAL ENERGY FROM REGENERATIVE BIOMASS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON ELEKTRISCHER ENERGIE AUS REGENERATIVER BIOMASSE

### (57) Abstract

The invention concerns a method of generating electrical energy from biomass which is produced in a biomass-production module. The biomass is gassified in a reformer module to form a hydrogenous crude gas from which a purified fuel gas with a high hydrogen content is formed in a crude gas processing module, electrical energy being generated from the purified fuel gas in a converter module. In this case, biomass with low sulphur and chlorine contents is produced by suitable fertilizing of plants. The reformer module operates with at least one allothermic reformer, the dwell time of the biomass and/or crude gas in the reformer and the pressure and temperature therein being set so that alkali compounds can be removed from the reformer with any ash produced. Tar is gassified in the reformer to form carbon monoxides and hydrogen. A purified fuel gas containing fewer than 1 % carbon monoxides is produced in the crude gas processing module. The purified fuel gas is converted into electric current by at least one PEM fuel cell, the operating temperature of the fuel cell, the water content of the purified fuel gas and the pressure of the purified fuel gas being adapted to one another so as to produce an optimum flow density.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Biomasse, wobei in einem Biomasse-Erzeugungsmodul Biomasse erzeugt wird, wobei in einem Reformermodul die Biomasse zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas vergast wird, wobei in einem Rohgasaufbereitungsmodul aus dem Rohgas ein Brennstoffreingas mit hohem Wasserstoffanteil gebildet wird und wobei in einem Verstromungsmodul aus dem Brennstoffreingas elektrische Energie erzeugt wird. Im einzelnen wird durch geeignete Düngung der Pflanzen schwefelarme und chlorarme Biomasse erzeugt. Das Reformermodul arbeitet mit zumindest einem allothermen Reformer, wobei die Verweilzeit der Biomasse und/oder des Rohgases im Reformer sowie Druck und Temperatur im Reformer so eingestellt werden, daß Alkaliverbindungen mit entstehender Asche aus dem Reformer abführbar sind, und wobei Teer in dem Reformer zu Kohlenoxiden und Wasserstoff vergast wird. In dem Rohgasaufbereitungsmodul wird ein Brennstoffreingas mit einem Gehalt an Kohlenoxiden von weniger als 1 % gebildet. Das Brennstoffreingas wird mittels zumindest einer PEM-Brennstoffzelle verstromt, wobei die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle, der Wassergehalt des Brennstoffreingases und der Druck des Brennstoffreingases mit der Maßgabe einer optimalen Stromdichte aufeinander abgestimmt werden.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	<b>SI</b>	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegai
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dimemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	· ML	Mali	<b>UZ</b>	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

# Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus regenerativer Biomasse

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie ein System zur Erzeugung von elektrischer Energie aus regenerativer, aus Pflanzen erzeugter Biomasse, wobei in einem Reformer ein wasserstoffhaltiges Rohgas erzeugt wird, wobei in einer Rohgasaufbereitungsvorrichtung aus dem Rohgas ein Brennstoffreingas mit hohem Wasserstoffanteil gebildet wird wobei in einem und Verstromungsmodul mit PEM-Brennstoffzellen aus dem Brennstoffreingas elektrische Energie erzeugt wird. - Die Biomasse kann aus 10 eigens Zwecke der zum Energieerzeugung angebauten Pflanzen erzeugt werden. Die Biomasse kann aber auch mit planzlichen Abfallstoffen gebildet werden. Die Bezeichnung "PEM" steht für "proton exchange membrane" und/oder "polymer-electrolyte membrane", welches für beides Synonyme sind. PEM-Brennstoffzellen weisen vom grund-15 sätzlichen Aufbau her eine polymere Membran mit permeabelen katalytischen Elektroden auf beiden Seiten der Membran auf. Dadurch ist auf einer Seite der Membran die Kathode und auf der anderen Seite der Membran die Anode gebildet. Der Kathode und der Anode sind ein Kathodenraum 20 und ein Anodenraum zugeordnet. Dem Anodenraum wird ein wasserstoffhaltiges Brennstoffgas zugeführt, wobei der Wasserstoff an der Anode zu Protonen oxidiert wird. Die Protonen haben in der Polymermembran eine hohe Beweglich-

keit und wandern zur Kathode, wo z. B. dem Kathodenraum zugeführter Luftsauerstoff zu Wasser reduziert wird. Da die Polymermembran elektrisch isolierend ist, läßt sich aufgrund dieser chemischen Prozesse ein Gleichstrom von 5 den Elektroden abnehmen, welcher gegebenenfalls in eine übliche Netz-Wechselspannung umgewandelt werden kann. Nähere Einzelheiten zu PEM-Brennstoffzellen sind beispielsweise dem US-Buch "Fuel Cells, a Handbook", K. Berkeley Laboratory, Berkeley, Chinoshita, Lawrence Carlifornia, USA, 1988, Kapitel 6.2, entnehmbar.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art sind aus der Literaturstelle "Department of Energy (DOE), November 1992, DE 93000009" bekannt. Bei dem insofern bekannten Verfahren wird zunächst aus der Biomasse Methanol hergestellt. Das Methanol wird dann in einem Reformer zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas umgewandelt. In einer Rohgasaufbereitungsvorrichtung wird bei der Umwandlung gebildetes Kohlenmonoxid aus dem Rohqas entfernt, wobei keine weitere Nutzung des Kohlenmonoxids erhaltene insofern weitgehend erfolgt. Das monoxidfreie Brennstoffreingas wird schließlich in den PEM-Brennstoffzellen verstromt. Nachteilig bei diesem bekannten Verfahren ist, daß aus der Biomasse zunächst auf aufwendige Weise Methanol gebildet werden muß, daß 25 das Kohlenmonoxid trotz seines Brennwertes verloren wird und insbesondere, daß kein modularer Aufbau mit einer Abstimmung und Einstellung der Betriebsparameter unterschiedlicher Module aufeinander eingerichtet ist.

20

Der Erfindung liegt das technische Problem zugrunde ein Verfahren, welches den Energiegehalt der Biomasse besser ausnutzt und zuverlässig mit hoher Standzeit arbeitet, sowie ein System zur Durchführung dieses Verfahrens anzugeben.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus regenerativer, aus Pflanzen erzeugter Biomasse, insbesondere aus Biomasse perennierender C4-Pflanzen, wobei in einem Biomasse-Erzeugungsmodul Biomasse erzeugt wird, wobei in einem Reformermodul die Biomasse zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas vergast wird, wobei in einem Rohgasaufbereitungsmodul aus dem Rohgas ein Brennstoffreingas mit hohem Wasserstoffanteil gebildet wird und wobei in einem Verstromungsmodul aus dem Brennstoffreingas elektrische Energie erzeugt wird, mit der folgenden Merkmalskombination:

- 20 a) mit dem Biomasse-Erzeugungsmodul wird durch geeignete Düngung der Pflanzen schwefelarme und chlorarme Biomasse erzeugt,
- b) das Reformermodul arbeitet mit zumindest einem allothermen Reformer, wobei dem Reformer Wasserdampf als Vergasungsmittel zugeführt wird, wobei die Verweilzeit der Biomasse und/oder des Rohgases im Reformer sowie Druck und Temperatur im Reformer so eingestellt werden, daß biomassebürtige Alkali-

verbindungen mit entstehender Asche aus dem Reformer abführbar sind und wobei sich als Zwischenprodukt bildender Teer in dem Reformer im wesentlichen zu Kohlenoxiden und Wasserstoff vergast wird,

5

- c) in dem Rohgasaufbereitungsmodul wird ein Brennstoffreingas mit einem Gehalt an Kohlenoxiden von weniger als 1 % gebildet,
- d) das Brennstoffreingas wird in dem Verstromungsmodul mittels zumindest einer PEM-Brennstoffzelle verstromt, wobei die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle, der Wassergehalt des Brennstoffreingases und der Druck des Brennstoffreingases mit der Maßgabe einer hohen Leistungsdichte aufeinander abgestimmt werden.
- C4-Pflanzen sind Pflanzen, welche während der fotosynthetischen Umwandlung von Kohlendioxid vier Kohlenstoffatome binden. Perennierende Pflanzen sind Pflanzen, welche ein ausgeprägtes Wurzelwerk bilden und mehrjährig wachsen. Perennierende C4-Pflanzen zeichnen sich dadurch aus, daß die Umwandlung von Kohlendioxid in Biomasse besonders effektiv erfolgt, daß der spezifische Ertrag besonders hoch ist und insbesondere daß weniger Düngung erforderlich ist. Letzterem kommt im Rahmen der Erfindung besondere Bedeutung zu, da sich aufgrund der geringen Düngemittelmengen störende Schwefel-, Chlor- und Alkaliverbindungen in der Biomasse erheblich reduzieren lassen. Ein Biomasse-Erzeugungsmodul ist eine landwirtschaftliche

Anbaufläche, auf welcher die Biomasse unter Beachtung des Merkmals a) kultiviert wird. Vorteilhafterweise weist das Biomasse-Erzeugungsmodul eine Pelletierungseinrichtung auf. Als allotherm wird ein Reformer bezeichnet, welchem 5 die für die Vergasungsreaktionen erforderliche Prozeßwärme von außen zugeführt wird. Die Verweilzeit der Biomasse und/oder des Rohgases im Reformer läßt sich unschwer einstellen durch Auswahl und Abstimmung der Anströmgeschwindigkeit des Wasserdampfes, des Betriebs-10 druckes, der Temperaturzonenverteilung sowie der Biomasse-Partikelgröße. Die optimale Abstimmung Parameter gemäß Merkmal d) ist ebenfalls unschwer durch Versuche zu ermitteln. Eine höhere Betriebstemperatur der Brennstoffzelle erfordert einen höheren Wassergehalt im 15 Brennstoffreingas um die Polymermembran ausreichend feucht zu halten. Hierdurch wiederum wird der Brennwert des Brennstoffreingases reduziert. Ein reduzierter Brennwert des Brennstoffreingases läßt sich durch eine Erhöhung des Drucks des Brennstoffreingases kompensieren. Die parametermäßige Abstimmung gemäß Merkmal d) kann aber auch unter Berücksichtigung des Kohlenmonoxidgehaltes des Brennstoffreingases erfolgen, sofern in den Grenzen des Merkmals c) nennenswerte Mengen an Kohlenmonoxid überhaupt entstehen. Die Leistungsdichte ist um so höher, je 25 geringer der Kohlenmonoxidgehalt des Brennstoffreingases ist. Höhere Kohlenmonoxidgehalte lassen sich durch eine höhere Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ausgleichen. Die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle muß

jedenfalls stets unter der Glastemperatur der Polymermembran bleiben.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die Pflanzen ammoniumsulfatfrei und kalium-chloridfrei gedüngt. Hierdurch ist der Gehalt an Schwefel und Chlor in der Biomasse sehr gering. Auch der Kaliumgehalt ist reduzierbar, wenn auch nur in geringerem Umfang.

10

Im einzelnen ist der Reformer als Wirbelbettreaktor ausgebildet und wird bei einer Temperatur von 650 bis 900° C, vorzugsweise etwa 750° C, und einem Druck von 1,5 5 bar, vorzugsweise etwa 3 bar, betrieben. Die 15 Verweilzeit der Biomasse im Reformer wird so eingestellt, daß der Teergehalt des Rohgases unter 0,1 % liegt. Unter diesen Betriebsbedingungen ist das Rohgas praktisch frei von störendem Teer sowie von Alkaliverbindungen. Bei optimaler Betriebsweise des Reformers läßt sich der 20 Teergehalt sogar auf unter 0,5 ppm reduzieren. Von besonderer Bedeutung hierfür ist, daß der bei der Biomassevergasung gebildete Teer sich hinsichtlich der quantitativen und qualitativen Zusammensetzung von bei der Kohlevergasung gebildeten Teer unterscheidet. Teer aus der Biomassevergasung läßt sich im Reforder offenbar leichter zerlegen bzw. vergasen. Zudem findet in dem Reformer und/oder in Leitungen des Reformermoduls keine Verschlackung oder Anbackung von Material aufgrund von Alkaliverbindungen statt. Sofern dennoch in geringstem

Maße alkalihaltiger Feinstaub von dem Rohgas mitgeschleppt wird, kann dieser Feinstaub mittels einer Filtereinricht ag, z. B. eines Zyklonfilters, aus dem Rohgas abgeschieden werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dem Reformer ein in Rohgas mit etwa gleichen Volumenanteilen Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt durch Einstellung des Massenverhältnisses Dampf/Biomasse auf weniger als 0,3. Es kann aber auch mit einer Einstellung des Massenverhältnisses Dampf/Biomasse auf als 1,3 gearbeitet werden. Dann beträgt das Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Volumenverhältnis mehr als 3. Die Bildung des Brennstoffreingases erfolgt in beiden 15 Fällen in dem Rohgasaufbereitungsmodul durch wechselweise Reduktion eines oxidierten Metallschwamms mittels des Rohgases und anschließender Oxidation des reduzierten Metallschwamms mittels Wasserdampf. Als Metallschwamm wird vorteilhafterweise Eisenschwamm verwendet. Ebenso 20 kann jedoch mit anderen unedelen Metallen, beispielsweise Zink oder Mangan, gearbeitet werden. Bei der Reduktion des oxidierten Metallschwamms erfolgt die Reduktion durch Oxidation Wasserstoff Wasser zu sowie von von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid. Bei der Oxidation des reduzierten Metallschwamms mit Wasserdampf entsteht 25 entsteht Wasserstoff. Im Ergebnis in diesem Ausführungsbeispiel ein Brennstoffreingas welches aus Wasserstoff und Wasserdampf besteht und ansonsten praktisch frei von anderen Bestandteilen ist. Der

Wasserdampf stört im Brennstoffreingas grundsätzlich nicht, da beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle ohnehin Wasser zur Aufrechterhaltung der Feuchtigkeit der Polymermembran zugeführt werden muß. Es versteht sich, daß der Wassergehalt des Brennstoffreingases gegebenenfalls durch Teilkondensation optimiert werden kann.

In einer anderen Ausführungsform wird in dem Reformer ein Wasserstoff/Kohlenmonoxideinem mit Rohgas 10 durch erzeugt mehr als 3 Volumenverhältnis von Einstellung des Massenverhältnisses Dampf/Biomasse auf mehr als 1,3, wobei die Bildung des Brennstoffreingases in dem Rohgasaufbereitungsmodul durch Anreicherung des 15 Wasserstoffs auf zumindest 99 Vol.-% im Brennstoffreingas zumindest mit PSA-Methode der mittels Adsorptionsreaktoren durchgeführt wird und wobei das Brennstoffreingas mit der zum dauerhaften Betrieb der PEM-Brennstoffzelle erforderlichen Menge an Wasserdampf 20 versetzt wird. Die Bezeichnung "PSA" steht für "pressure swing adsorption." Bei der PSA-Methode wird ein erster Adsorptionsreaktor unter hohem Druck von dem Rohqas durchströmt. Dabei wird der Wasserstoff des Rohgases aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften 25 erheblich schlechter adsorbiert als die weiteren, meist polaren Rohgasbestandteile. Im Ergebnis entströmt dem ersten Adsorptionsreaktor ein Brennstoffreingas mit dem angegebenen Wasserstoffanteil. Ein zweiter, zuvor in der soeben geschilderten Weise betriebener Adsorptionsreaktor

wird in Gegenstromrichtung entspannt, wobei die unerwünschten adsorbierten Bestandteile des Rohgases ausströmen. Gegebenenfalls kann anschließend der zweite Adsorptionsreaktor gespült werden, beispielsweise mit 5 Brennstoffreingas. Die Adsorptionsreaktoren sind vorzugsweise als Molekularsiebreaktoren ausgeführt. Da das Brennstoffreingas praktisch keine Bestandteile neben dem Wasserstoff enthält, ist es erforderlich Wasserdampf zuzusetzen um ein Austrocknen der Polymermembranen der 10 PEM-Brennstoffzellen zu verhindern. Wird der Reformer gemäß diesem Ausführungsbeispiel betrieben, so ist bei 750° C und 3 bar ein Rohgas erzeugbar mit etwa 0,29 % Methan, etwa 18 % Kohlenmonoxid, etwa 20 % Kohlendioxid und etwa 62 % Wasserstoff. Selbst wenn sich im Reformer 15 die Reaktionsgleichgewichte nicht einstellen, beträgt der Methangehalt in der Regel wenger als 7 % (Gasanteile sich stets als Vol.-%). Von besonderer Bedeutung ist hierbei der geringe Methananteil, wodurch eine gute Energieausbeute erzielt wird und wodurch auf 20 eine aufwendige Methanabscheidung verzichtet werden kann. Sofern noch erforderlich überhaupt kann eine Methanabscheidevorrichtung einfacher Art und mit geringer Dimensionierung eingerichtet sein. Auch die Ausführungsform gemäß Patentanspruch 6 zeichnet sich 25 durch einen besonders geringen Methananteil in dem Rohgas aus. Dieser beträgt nicht mehr als 7 Vol.-%, meist jedoch erheblich weniger.

Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßen des Alle Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, daß aufgrund des modularen Aufbaus sowie der Verbindung der Module zu bzw. Regelung der Steuerung System eine einem 5 parametermäßigen Betriebsbedingungen der einzelnen Module so abgestimmt werden können, daß das System insgesamt optimal betrieben wird. Im einzelnen ist es ohne weiteres Regelkreise zwischen dem und Steuermöglich Reformermodul und dem Rohgasaufbereitungsmodul einerseits Rohgasaufbereitungsmodul und dem dem 10 und Verstromungsmodul andererseits einzurichten. Dadurch ist Verstromungsmodul in dem Stromerzeugung die regeltechnisch weitgehend von der Rohgaserzeugung Reformermodul entkoppelt. Im Ausführungsbeispiel gemäß 15 Patentanspruch 6 funktioniert dabei der Metallschwamm Zwischenspeicher. In dem als gleichsam zusätzlich Ausführungsbeispiel gemäß Anspruch 7 kann zum Zwecke der genannten regeltechnischen Entkopplung zusätzlich ein Wasserstoffspeicher üblicher Bauart im Rohgasaufberei-20 tungsmodul vorgesehen sein. Im Ergebnis arbeitet das einem mit erheblich Verfahren erfindungsgemäße verbesserten Wirkungsgrad. Der Energiegehalt der Biomasse wird optimal ausgenutzt.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch ein System zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Patentanspruch 8 oder Patentanspruch 9.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich Ausführungsbeispiele darstellenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein System zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Metallschwammreaktoren im Rohgasaufbereitungsmodul und
- Fig. 2 ein System zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Adsorptionsreaktoren im Rohgasaufbereitungsmodul.

Durchführung des erfindungsgemäßen Das System zur Verfahrens gemäß Fig. der und weist 15 vom grundsätzlichen Aufbau her ein Biomasse-Erzeugungsmodul 1, ein Reformermodul 2 mit zumindest einem allothermen Reformer 3, ein Rohgasaufbereitungsmodul 4 Verstromungsmodul 5 mit zumindest einer 20 PEM-Brennstoffzelle 6 auf. Im einzelnen ist im Rahmen des Biomasse-Erzeugungsmoduls 1 eine Pelletiereinrichtung 7 eingerichtet. Im Rahmen des Reformermoduls 2 sind zumindest eine Dosiereinrichtung 8 zur Dosierung der Biomasse und eine Filtereinrichtung 9 zur Abtrennung von 25 Feinstaub aus dem Rohgas eingerichtet. Dem allothermen Reformer 3 wird über eine Wasserdampfzuführung 10 Wasserdampf in der für die optimale Vergasung der Biomasse erforderlichen Menge zugeführt. Dabei wird der Wasserdampf mittels Wärmetauscher 11 und 12 auf die

erforderliche Temperatur gebracht. Der Wärmetauscher 11 wird mit der Wärme des Rohgases betrieben. Die Erhitzung Wasserdampfes im Wärmetauscher 12 wird des Verbrennung eines Teils des Brennstoffreingases und/oder Rohgasaufbereitungsmodul dem aus 5 des Abgases durchgeführt. Es versteht sich, daß das Abgas aus dieser Abgasreinigung einer ggf. in Verbrennung umweltverträglich aufgearbeitet wird. Die Brennstoffzelle 6 weist im einzelnen eine Polymermembran 14 sowie eine 10 Anode 15 und eine Kathode 16 auf. Das Brennstoffreingas wird im Anodenraum 17 über die Anode 15 geleitet. Bei der Kathode ist ein Kathodenraum 18 eingerichtet, durch Oxidationsmittel, beispielsweise ein welchen Luftsauerstoff, geleitet wird. Der Abgasleitung 19 des 15 Verstromungsmoduls 5 entweicht Wasser bzw. Wasserdampf, welches praktisch frei von umweltschädlichen Schadstoffen ist. An die Anode 15 und Kathode 16 der Brennstoffzelle 6 ist ein Wechselrichter 20 zur Erzeugung von üblichem Netz-Wechselstrom angeschlossen.

20

Ausführungsbeispiel Fig. weist das dem In Rohgasaufbereitungsmodul 4 zumindest zwei Metallschwamm-Metallschwämmen 22 auf. Im mit 21 reaktoren Metallschwämme die sind Ausführungsbeispiel 25 Eisenschwämme. Das Rohgasaufbereitungsmodul 4 ist über den Wasserdampfanschluß 27 an die Wasserdampfzufuhr 10 Leitungen und einzelnen sind angeschlossen. Im umschaltbare Ventile zur wechselweisen Oxidation bzw. beiden Metallschwammreaktoren der Reduktion der

schematisch angedeuteten Weise eingerichtet.

10

Ausführungsbeispiel Fig. In 2 weist Rohgasaufbereitungsmodul 4 zumindest zwei Adsorptions-5 reaktoren 23 auf. Diese sind mit Molekularsieben 24 ausgerüstet. Weiterhin sind zumindest ein Verdichter 25 sowie eine Entspannvorrichtung 26 eingerichtet. Das dem Rohgasaufbereitungsmodul 4 entströmende Brennstoffreingas wird in einer Druckregel- und Befeuchtungsvorrichtung 27 auf den gewünschten Druck und gewünschten Wassergehalt eingestellt.

erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit beiden Ausführungsbeispielen eines Systems nach Fig. 1 oder Fig. in folgenden Weise 15 der durchführen. dem In Biomasse-Erzeugungsmodul 1 wird Biomasse durch Aufzucht von perennierenden  $C_A$ -Pflanzen erzeugt. Dabei werden die Pflanzen ammoniumsulfatfrei und kaliumchloridfrei gedüngt und die aus den Pflanzen erzeugbare Biomasse ist schwefelarm und chlorarm. Diese Biomasse wird in der 20 Pelletiereinrichtung 7 zu Pellets geformt. Die insofern geformte Biomasse wird in einem Reformermodul 2 zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas vergast. Das Reformermodul 2 arbeitet mit zumindest einem allothermen Reformer 3, wobei dem Reformer 3 Wasserdampf als Vergasungsmittel zugeführt wird. Die Verweilzeit der Biomasse und/oder des Rohgases im Reformer 3 sowie Druck und Temperatur im Reformer 3 werden so eingestellt, daß biomassebürtige Alkaliverbindungen mit entstehender Asche aus dem

Reformer 3 abführbar sind und daß sich als Zwischenprodukt bildender Teer in dem Reformer 3 im wesentlichen zu Kohlenoxiden und Wasserstoff vergast wird. Die Asche wird über den Ascheabzug 28 aus dem 5 Reformer 3 abgeführt.

Die Reformer 3 sind als Wirbelbettreaktoren ausgebildet und werden bei einer Temperatur von 750° C und einem Druck von etwa 3 bar betrieben. Im einzelnen wird die 10 Verweilzeit der Biomasse im Reformer 3 so eingestellt, daß der Teergehalt des Rohgases unter 0,5 ppm liegt. Das entstandene Rohgas wird nach Abscheidung mitgeschleppten alkalihaltigen Feinstaubes in der Filtereinrichtung 9 dem Rohgasaufbereitungsmodul 4 zur Bildung eines Brennstoffreingases zugeführt. In dem Rohgasaufbereitungsmodul wird das Brennstoffreingas mit hohem Wasserstoffanteil und einem Gehalt an Kohlenoxiden von weniger als 5 ppm Aus dem Brennstoffreingas wird in dem gebildet. Verstromungsmodul 5 elektrische Energie erzeugt. Die 20 Verstromung des Brennstoffreingases erfolgt im einzelnen mittels zumindest einer PEM-Brennstoffzelle 6, wobei die Brennstoffzelle der der Betriebstemperatur Wassergehalt des Brennstoffreingases und der Druck des Brennstoffreingases mit der Maßgabe einer optimalen 25 Leistungsdichte aufeinander abgestimmt werden.

Das System gemäß der Fig. 1 kann im einzelnen so betrieben werden, daß in dem Reformer 3 ein Rohgas mit etwa gleichen Anteilen Wasserstoff und Kohlenmonoxid

erzeugt wird durch Einstellung des Massenverhältnisses Dampf/Biomasse auf weniger als 0,3. Aus diesem Rohgas Brennstoffreingas in dem Rohgasaufbereidas durch wechselweise Reduktion eines tungsmodul 4 oxidierten Metallschwamms 22 mittels des Rohgases und anschließender Oxidation des reduzierten Metallschwamms 22 mittels Wasserdampf durchgeführt. Diese Betriebsweise ist energetisch besonders vorteilhaft, unter anderem, da wenig Dampf benötigt wird.

10

25

In dem System gemäß der Fig. 2 wird in dem Reformer 3 ein Rohgas mit einem Wasserstoff/Kohlenmonoxidverhältnis von als erzeugt durch Einstellung mehr 3 des Massenverhältnisses Dampf/Biomasse auf mehr als 1,5, die Bildung des Brennstoffreingases wobei dem Rohgasaufbereitungsmodul 4 durch Anreicherung des Wasserstoffs auf zumindest 99 Vol.-% im Brennstoffreingas mittels der PSA-Methode mit zumindest zwei Adsorptionsreaktoren 23 durchgeführt wird. Die 20 PSA-Methode läßt sich so durchführen, daß der Wasserstoff auf 99,9 Vol.-% und mehr angereichert wird. In der Druckregel- und Befeuchtungseinrichtung 27 wird das Brennstoffreingas mit der zum dauerhaften Betrieb der PEM-Brennstoffzelle 6 erforderlichen Menge an Wasserdampf versetzt.

# Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus regenerativer, aus Pflanzen erzeugter Biomasse, insbesondere aus Biomasse perennierender C<sub>4</sub>-Pflanzen, wobei in einem Biomasse-Erzeugungsmodul (1) Biomasse erzeugt wird, wobei in einem Reformermodul (2) die Biomasse zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas vergast wird, wobei in einem Rohgasaufbereitungsmodul (4) aus dem Rohgas ein Brennstoffreingas mit hohem Wasserstoffanteil gebildet wird und wobei in einem Verstromungsmodul (5) aus dem Brennstoffreingas elektrische Energie erzeugt wird, mit der folgenden Merkmalskombination:
- a) mit dem Biomasse-Erzeugungsmodul (1) wird durch geeignete Düngung der Pflanzen schwefelarme und chlorarme Biomasse erzeugt,
- b) das Reformermodul (2) arbeitet mit zumindest einem allothermen Reformer (3), wobei dem Reformer (3) Wasserdampf als Vergasungsmittel zugeführt wird, wobei die Verweilzeit der Biomasse und/oder des Rohgases im Reformer (3) sowie Druck und Temperatur im Reformer (3) so eingestellt werden, daß biomassebürtige Alkaliverbindungen mit entstehender Asche aus dem Reformer (3) abführbar sind, und wobei sich als Zwischenprodukt bildender Teer in dem Reformer (3) im wesentlichen zu Kohlenoxiden und Wasserstoff vergast wird,

- c) in dem Rohgasaufbereitungsmodul (4) wird ein Brennstoffreingas mit einem Gehalt an Kohlenoxiden von weniger als 1 % gebildet,
- d) das Brennstoffreingas wird in dem Verstromungsmodul (5) mittels zumindest einer PEM-Brennstoffzelle (6) verstromt, wobei die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle (6), der Wassergehalt des Brennstoffreingases und der Druck des Brennstoffreingases und der Druck des Brennstoffreingases mit der Maßgabe einer hohen Leistungsdichte aufeinander abgestimmt werden.
  - 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Pflanzen ammoniumsulfatfrei und kaliumchloridfrei gedüngt werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Reformer (3) als Wirbelbettreaktor ausgebildet ist und bei einer Temperatur von 650 bis 900° C, vorzugsweise etwa 750°C, und einem Druck von 1,5 bis 5 bar, vorzugsweise etwa 3 bar, betrieben wird.

15

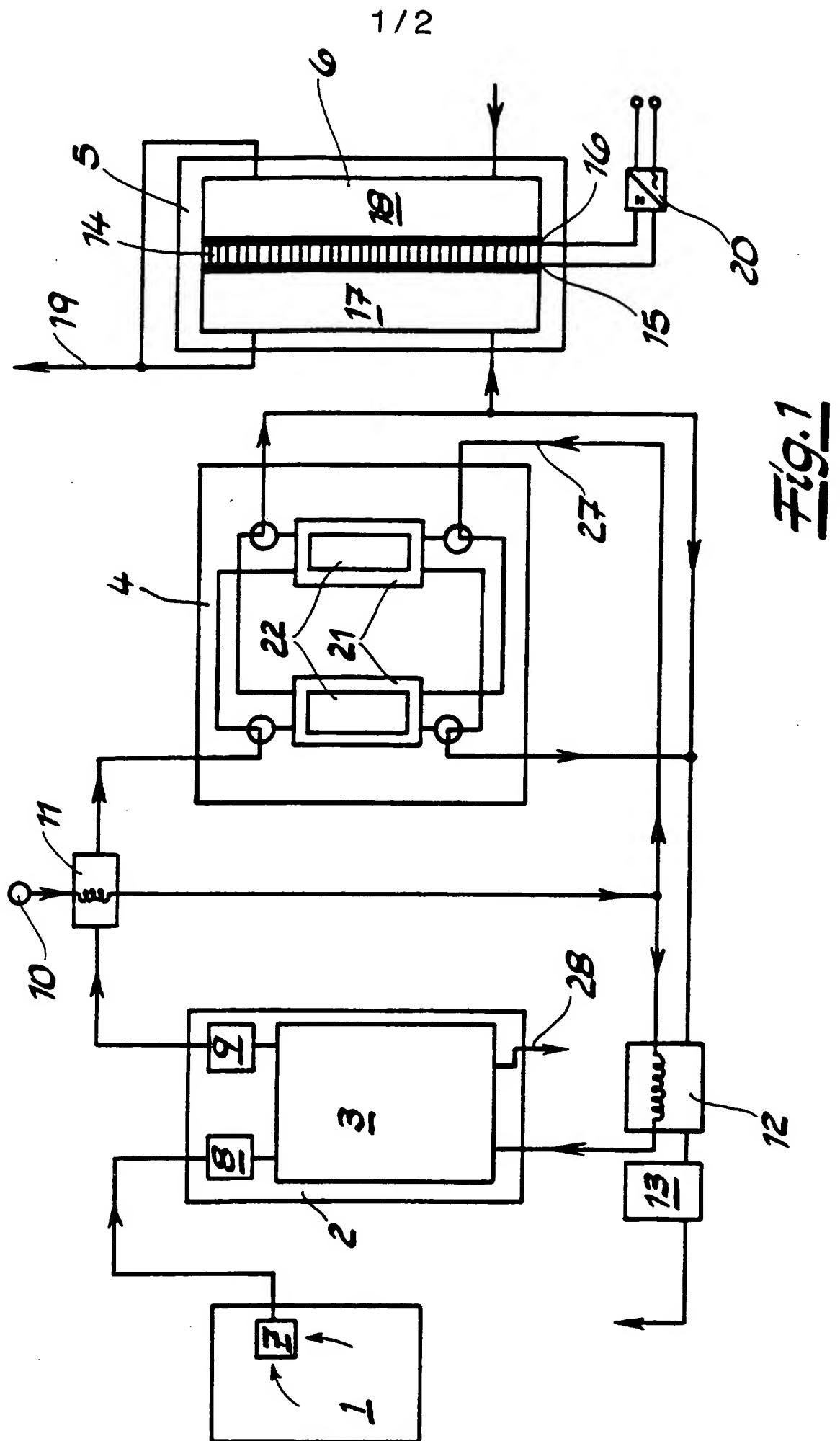
25

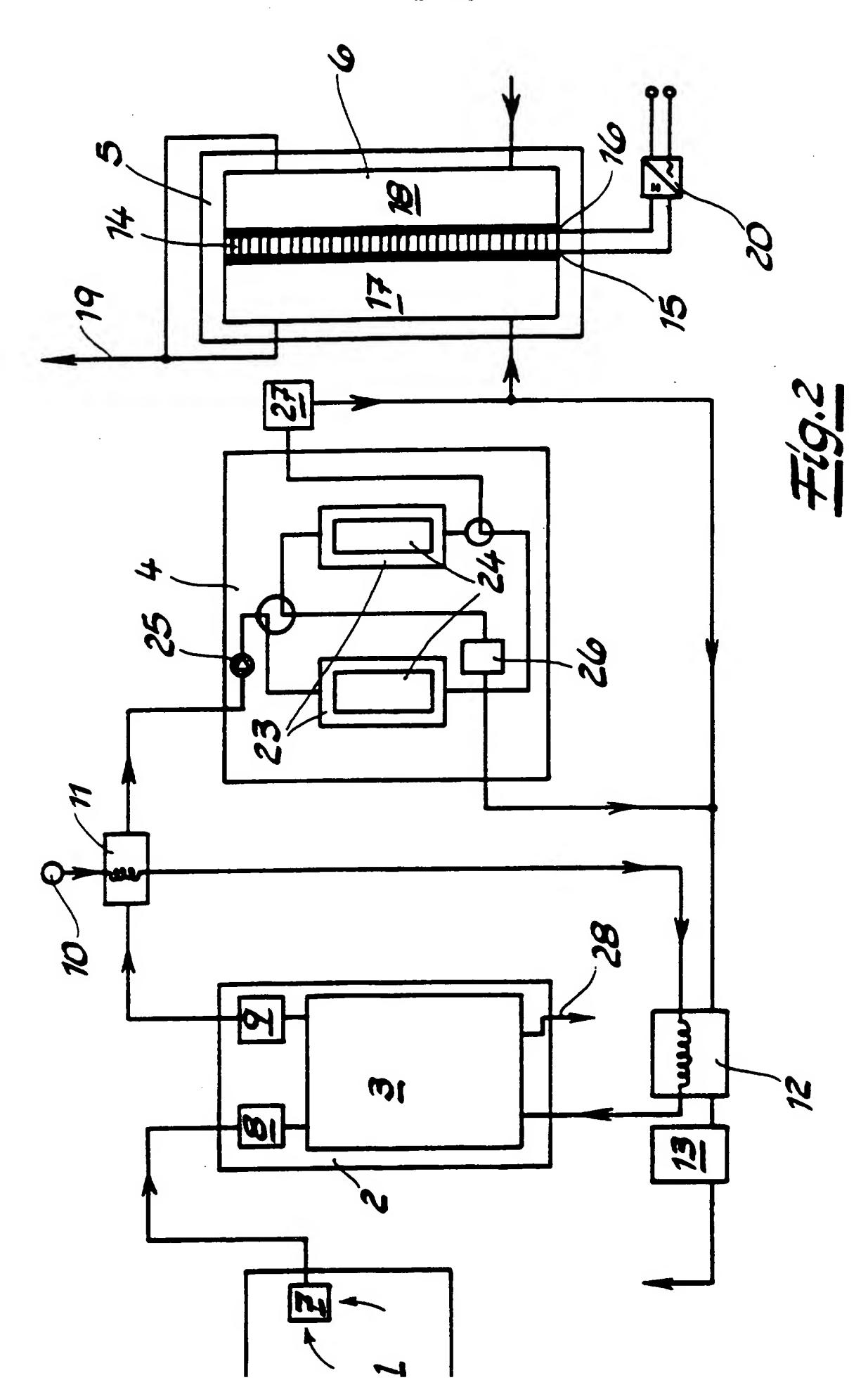
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verweilzeit der Biomasse im Reformer (3) so eingestellt wird, daß der Teergehalt des Rohgases unter 0,1 % liegt.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei im Rohgas mitgeschleppter alkalihaltiger Feinstaub mittels einer Filtereinrichtung (9) aus dem Rohgas abgeschieden wird.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in (3) ein Rohgas mit etwa gleichen Reformer dem Volumenanteilen Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt Massenverhältnisses Einstellung des durch wird 5 Dampf/Biomasse auf weniger als 0,3 und wobei die Bildung des Brennstoffreingases in dem Rohgasaufbereitungsmodul durch wechselweise Reduktion eines oxidierten (4)(22) mittels des Rohgases und Metallschwamms anschließender Oxidation des reduzierten Metallschwamms 10 (22) mittels Wasserdampf erfolgt.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in (3) ein Rohgas mit einem Wasserstoff/ dem Reformer Kohlenmonoxid-Volumenverhältnis von mehr als 3 erzeugt des Massenverhältnisses Einstellung 15 wird durch Dampf/Biomasse auf mehr als 1,3 und wobei die Bildung des Brennstoffreingases in dem Rohgasaufbereitungsmodul (4) Reduktion eines oxidierten wechselweise durch (22) mittels des Rohgases und Metallschwamms anschließender Oxidation des reduzierten Metallschwamms (22) mittels Wasserdampf erfolgt.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in dem Reformer (3) ein Rohgas mit einem Wasserstoff/Kohlen25 monoxid-Volumenverhältnis von mehr als 3 erzeugt wird durch Einstellung des Massenverhältnisses Dampf/Biomasse auf mehr als 1,3, wobei die Bildung des Brennstoffreingases in dem Rohgasaufbereitungsmodul (4) durch Anreicherung des Wasserstoffs auf zumindest 99

- Vol.-% im Brennstoffreingas mittels der PSA-Methode mit zumindest 2 Adsorptionsreaktoren (23) durchgeführt wird und wobei das Brennstoffreingas mit der zum dauerhaften Betrieb der PEM-Brennstoffzelle (6) erforderlichen Menge 5 an Wasserdampf versetzt wird.
- 9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens Anspruch 6 oder 7 mit einem Biomasse-Erzeugungsmodul (1) zur Erzeugung von Biomasse, mit einem Reformermodul (2) zur Vergasung der Biomasse mit Wasserdampf zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas, mit einem Rohgasaufbereitungsmodul (4) Bildung zur eines Brennstoffreingases mit im wesentlichen Wasserstoff und Wasserdampf Rohgas, dem aus wobei das Rohgasaufbereitungsmodul (4) mit zumindest zwei Metallschwammreaktoren (21), vorzugsweise Eisenschwammreaktoren, mit einem Wasserdampfanschluß (27) sowie mit Leitungen und umschaltbaren Ventilen zur wechselweisen Oxidation bzw. Reduktion der Metallschwämme (22) in den 20 Metallschwammreaktoren (21) ausgestattet ist, sowie mit einem Verstromungsmodul (5) mit zumindest einer PEM-Brennstoffzelle (6) zur Erzeugung erlektrischer Energie aus dem Brennstoffreingas.
- 25 10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 8, mit einem Biomasse-Erzeugungsmodul (1) zur Erzeugung von Biomasse, mit einem Reformermodul (2) zur Vergasung der Biomasse mit Wasserdampf zu einem wasserstoffhaltigen Rohgas, mit einem Rohgas-

Bildung eines zur (4)aufbereitungsmodul Brennstoffreingases mit zumindest 99 Vol.-% Wasserstoff aus dem Rohgas, wobei das Rohgasaufbereitungsmodul (4) Adsorptionsreaktoren zwei zumindest mit 5 vorzugsweise Molekularsiebreaktoren, mit zumindest einem Verdichter (25) sowie mit Leitungen, umschaltbaren Ventilen und Entspannvorrichtung (26) zur wechselweisen Reinigung des Rohgases in einem der Adsorptionsreaktoren Spülung des anderen Druck bzw. zur unter (23)Adsoprtionsreaktors (23) durch Entspannung, sowie mit zumindest mit (5) Verstromungsmodul einem elektrischer Erzeugung PEM-Brennstoffzelle (6) zur Brennstoffreingas, wobei der dem Energie aus Brennstoffreingasbeeine (6) Brennstoffzelle feuchtungseinrichtung (27) vorgeschaltet ist. 15





Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,O 564 796 (JOHNSSEN WOLF) 13 October 1993	3
	see column 13, line 29 - line 49; claims 1,9,10	
A	US,A,4 988 580 (KOZO OHSAKI ET AL) 29 January 1991 see column 3, line 42 - line 52 see column 4, line 1 - line 18 see column 5, line 37 - line 57 see claims 1,4; figure 1	1,8,10
A	ENERGY BIOMASS WASTES, vol. 9,	1
	pages 1343-1368, EDWARD I WAN 'TECHNICAL AND ECONOMIC ASSESMENT OF BIOMASS-BASED FUEL CELL POWER SYSTEMS' see page 1344 - page 1345	
	see page 1347 - page 1350, paragraph 2 see page 1353 - page 1355, paragraph 2; figure 4 see page 1368, paragraph 1	
A	APPLIED ENERGY,	1
	vol. 45, no. 3, pages 219-240, V. ALDERUCCI ET AL 'Potential Biomass Resources of Sicily for Electric-Power Generation' see abstract; table 2 see page 234, paragraph 3 - page 236, paragraph 1; figure 6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17 no. 71 (E-1319), 12 February 1993 & JP,A,04 274172 (TOSHIBA CORP) 30 September 1992, see abstract	1,6
	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 22, 28 May 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 171430c, HODAM, ROBERT H ET AL 'Small scale gasification of biomass to produce a low BTU gas' see abstract & SYMP. PAP: : ENERGY BIOMASS WASTES, pages 729-748,	
A	DE,A,15 92 278 (VARTA) 3 December 1970	
	-/	

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 005 (E-869) ,9 January 1989 & JP,A,01 253168 (BABCOCK HITACHI KK) 9 October 1989, see abstract	

Patent document cited in search report	Publication date			Publication date	
WO-A-9515590	08-06-95	DE-A-	4341438	08-06-95	
EP-A-0345908	13-12-89	NL-A- AT-T- CA-A- DE-D- DE-T- ES-T- JP-A- NO-B-	8801492 114205 1327629 68919380 68919380 2067525 3184270 176339	02-01-90 15-12-94 08-03-94 22-12-94 24-05-95 01-04-95 12-08-91 05-12-94	
EP-A-0564796	13-10-93	CN-A- JP-A- PL-A- ZA-A-	1076553 6096790 298018 9301543	22-09-93 08-04-94 02-11-93 27-09-93	
US-A-4988580	29-01-91	JP-A-	2117072	01-05-90	
DE-A-1592278	03-12-70	NONE			

D'hondt, J

1

NL - 2280 HV Rijswijk

Fax: (+31-70) 340-3016

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
4	EP,A,O 564 796 (JOHNSSEN WOLF) 13.Oktober	3
	1993 siehe Spalte 13, Zeile 29 - Zeile 49; Ansprüche 1,9,10	
A	US,A,4 988 580 (KOZO OHSAKI ET AL) 29.Januar 1991	1,8,10
	siehe Spalte 3, Zeile 42 - Zeile 52 siehe Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 18 siehe Spalte 5, Zeile 37 - Zeile 57 siehe Ansprüche 1,4; Abbildung 1	
A	ENERGY BIOMASS WASTES, Bd. 9,	1
	Seiten 1343-1368, EDWARD I WAN 'TECHNICAL AND ECONOMIC ASSESMENT OF BIOMASS-BASED FUEL CELL POWER SYSTEMS'	
	siehe Seite 1344 - Seite 1345 siehe Seite 1347 - Seite 1350, Absatz 2 siehe Seite 1353 - Seite 1355, Absatz 2; Abbildung 4	
	siehe Seite 1368, Absatz 1	1
A	APPLIED ENERGY, Bd. 45, Nr. 3, Seiten 219-240, V. ALDERUCCI ET AL 'Potential Biomass Resources of Sicily for Electric-Power Generation' siehe Zusammenfassung; Tabelle 2 siehe Seite 234, Absatz 3 - Seite 236,	
	Absatz 1; Abbildung 6 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	1,6
A	vol. 17 no. 71 (E-1319) ,12.Februar 1993 & JP,A,04 274172 (TOSHIBA CORP) 30.September 1992, siehe Zusammenfassung	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 22, 28.Mai 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 171430c,	
	HODAM, ROBERT H ET AL 'Small scale gasification of biomass to produce a low BTU gas' siehe Zusammenfassung & SYMP. PAP: : ENERGY BIOMASS WASTES,	·
	Seiten 729-748,	
^	DE,A,15 92 278 (VARTA) 3.Dezember 1970	
	_/	

Kategorie*	Bezeichnung der Verössentlichung, soweit ersorderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
<b>A</b>	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 005 (E-869) ,9.Januar 1989 & JP,A,01 253168 (BABCOCK HITACHI KK) 9.Oktober 1989, siehe Zusammenfassung		

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9515590	08-06-95	DE-A-	4341438	08-06-95
EP-A-0345908	13-12-89	NL-A- AT-T- CA-A- DE-D- DE-T- ES-T- JP-A- NO-B-	8801492 114205 1327629 68919380 68919380 2067525 3184270 176339	02-01-90 15-12-94 08-03-94 22-12-94 24-05-95 01-04-95 12-08-91 05-12-94
EP-A-0564796	13-10-93	CN-A- JP-A- PL-A- ZA-A-	1076553 6096790 298018 9301543	22-09-93 08-04-94 02-11-93 27-09-93
US-A-4988580	29-01-91	JP-A-	2117072	01-05-90
DE-A-1592278	03-12-70	KEINE		